UEBER GHEDDA-WACHS

(OSTINDISCHES WACHS)

B°B°B° DIPLOM-INGENIEUR EUGEN KUHN.

Ueber

Ghedda-Wachs

(Ostindisches Wachs).

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Eugen Kuhn
aus **Klingenberg** a. Main.

Referent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Dezember 1908.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0033

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Lipp, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung meine Arbeit entstand, für seine tatkräftige Unterstützung auch an dieser Stelle bestens zu danken. Ebenso sage ich herzlichen Dank für manche wertvolle Anregungen, die mir Herr Prof. Dr. G. Rhode aus seinem reichen Wissen gegeben hat.

Ueber Ghedda-Wachs.

(Ostindisches Wachs).

Das Ghedda-Wachs ist ein aus Ostindien stammendes Bienenwachs, das seit ungefähr 10 Jahren in grösserer Menge in den europäischen Handel kommt. Nach Hooper[1]) wird es von drei unserer Honigbiene nahe verwandten Bienenarten geliefert (Apis dorsata, A. florea, A. indica).

Die ersten chemischen Daten über das Ghedda-Wachs verdanken wir G. Buchner[2]). Dieser hält das Ghedda-Wachs für ein echtes Bienenwachs, dessen Mischungsverhältnisse jedoch geänderte sind, so zwar, dass eine Verschiebung zwischen freier Säure und Ester stattgefunden hat, da nämlich die Säurezahl des gewöhnlichen Bienenwachses etwa 20, die Aetherzahl 75 beträgt, während diese Zahlen beim Ghedda-Wachs durchschnittlich 7 und 94 sind.

Das gewöhnliche Bienenwachs, das bekanntlich ein Produkt des Verdauungsprozesses unserer Honigbiene (Apis mellifica) repräsentiert, ist ebenso wie das Wachs der Carnauba-Palme schon oft Gegenstand eingehender chemischer Untersuchungen gewesen.

Von den klassischen Arbeiten ist als erste bemerkenswert Brodie's Untersuchung über die chemische Natur des Wachses, ausgeführt vor 60 Jahren im Liebig'schen Universitätslaboratorium in Giessen. Im ersten Teil seiner Abhandlungen schreibt Brodie[3]) über eine neue Säure, Cerotinsäure, über deren Gewinnung aus dem Bienenwachs, ihre Eigenschaften, sowie über verschiedene Umsetzungs-

[1]) Pharm. Journ. 1904. 505.

[2]) Zeitschr. f. öff. Chemie 3. 570. 1897.

[3]) Ann. 67. 180.

und Destillationsprodukte derselben. Der zweite Teil[1]) enthält eine Studie „über die chemische Natur des chinesischen Wachses", das Brodie für ein Insektenwachs erklärt. Im dritten Teil[2]) finden wir das Myricin beschrieben, seine Gewinnung aus dem Bienenwachs, sowie seine Verseifungsprodukte, Palmitinsäure und Melissin (diesen Namen gibt Brodie dem Melissylalkohol).

Ueber den letzteren Alkohol arbeiteten später Story-Maskelyne und Pieverling. Ersterer[3]) gab in seiner Abhandlung, „über die chemische Natur des Carnaubawachses" hauptsächlich neue Wege an zur Darstellung des Myricyl-Alkohols. In ungefähr der gleichen Richtung bewegt sich die Arbeit Pieverlings[4]), der die Methoden Maskelynes für die Gewinnung des Myricylalkohols verbesserte und zahlreiche Umsetzungsprodukte desselben darstellte.

Wichtige Wachsuntersuchungen gingen ferner in den achtziger Jahren aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Stuttgart hervor. Hell[5]) berichtete über eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Atomigkeit höherer Fettalkohole, Stürcke[6]) über die Ergebnisse seiner Untersuchungen des Carnaubawachses. Neben Ceryl- und Myricylalkohol (C_{30} H_{62} O) fand Stürcke einen zweisäurigen, hochschmelzenden Alkohol, ferner ein Lakton und eine Säure C_{24} H_{48} O_2 neben Cerotinsäure.

In zwei weiteren Abhandlungen sind die Resultate einer Bienenwachsuntersuchung von Nafzger[7]) und Schwalb[8]) niedergelegt. Ersterer scheidet das Wachs zur Erkennung der Säuren in einen in Alkohol löslichen (Cerin) und einen unlöslichen Teil (Myricin). Schwalb findet bei der Unter-

[1]) Ann. 67.
[2]) Ebenda 71, 144.
[3]) Chem. Soc. Journ. 7. 87. und Z. f. Chemie 1869. 300.
[4]) Ann. 183 344.
[5]) Ann. 223. 269.
[6]) Ann. 223. 303.
[7]) Ann. 224. 225.
[8]) Ann. 235. 106.

suchung der nicht sauren Bestandteile des Bienenwachses die Kohlenwasserstoffe in dem in Petroläther leichter löslichen Teil. Im anderen Teil erhält Schwalb neben einem dritten Alkohol Ceryl- und Myricylalkohol ($C_{31}H_{64}O$).

Aus neuerer Zeit datiert eine grössere Abhandlung von Marie[1]) über die Cerotin- und Melissinsäure. Als wesentlichstes Ergebnis dieser Untersuchung ist wohl die Trennung der Cerotinsäure von der Melissinsäure mittels Methylalkohol zu betrachten.

Zahlreiche kleinere Beiträge, auf welche im Laufe dieser Arbeit jeweils Bezug genommen wird — insbesondere in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft„ erschienene Untersuchungen Kraffts, sowie Artikel von Buchner über die Verseifung des Bienenwachses in der „Chemiker-Zeitung“ — ergänzen die einschlägige Literatur. Eine eingehende chemische Bearbeitung des Ghedda-Wachses hat bis jetzt nicht stattgefunden.

Das als Material für die folgenden Untersuchungen benutzte Ghedda-Wachs wurde unter Garantie der Reinheit von der renommierten k. b. Hofwachswarenfabrik Joseph Gautsch in München bezogen. Dasselbe bildete eine gelbbraune, ziemlich spröde Masse, deren Schmelzpunkt zwischen 62—64° lag. Es war in der Wärme vollständig löslich in Benzol und Petroläther, nicht ganz löslich in warmem Alkohol. Beim Abkühlen des geschmolzenen Produkts setzte sich eine geringe Menge von Verunreinigungen zu Boden.

Das Ghedda-Wachs zeigt, wie schon erwähnt, von dem gewöhnlichen Bienenwachs ziemlich abweichende Säure- und Aetherzahlen.

Je 5 g Wachs wurden zur Ermittelung der Säurezahl in heissem Alkohol gelöst und mit $\frac{n}{2}$ alkoholischem Kali titriert; der erhaltene Wert war in 3 Proben immer 7,1.

[1]) A. de ch. et de phys. VII. 7. 200.

Bei Feststellung der Aetherzahl ergaben verschiedene Versuche, dass einstündiges Kochen mit 35 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischem Kali nicht ausreicht, um eine vollständige Verseifung zu erzielen; erst bei Anwendung von je 50 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischem Kali und zweistündigem Kochen auf dem Asbestdrahtnetz am Rückflusskühler wurden annähernd konstante Maximalwerte[1]) erhalten. Das überschüssige Kali wurde mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurücktitriert; Indikator war Phenolphtalein. Die erhaltenen Aetherzahlen waren 93,8, 93,6 und 94,1.

[1]) Vergleiche die Angaben Buchners:
Chem.-Ztg. 1901. 3. 21; 1901. 4. 37;
ib. 1905. 3. 32; 1905. 7. 79;
ib. 1906. 43. 529.

I. Untersuchung der unverseifbaren und alkoholischen Bestandteile des Gheddawachses.

Die durch Zurücktitrieren mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure erhaltene neutrale Lösung wurde heiss in eine grössere Menge kalten Wassers gegossen, wobei eine etwas trübe Flüssigkeit erhalten wurde. Diese wurde zum Zwecke der Isolierung der unverseifbaren Bestandteile des Gheddawachses auf dem Wasserbad eingedampft, nachdem durch einen besonderen Versuch festgestellt worden war, dass sich mit Wasserdämpfen nichts verflüchtigte, der Rückstand hierauf getrocknet, mit reinem Quarzsand gemischt und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat fraktioniert mit Petroläther (Siedepunkt 27—70°) ausgezogen[1]). Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	Dauer der Extraktion	Schmp. der beim Abkühlen sich ausscheidenden Anteile
1.	1/2 Std.	62—66°
2.	1/2 „	62—71°
3.	1 „	72°
4.	1 „	73°
5.	1 „	74°

Die weiteren, selbst die letzten Fraktionen, ergaben alle ein Produkt von dem gleichen Schmelzpunkt 74.

[1]) Stürcke, A. 223. 303; sowie Schwalb, ib. 235. 106.

Die Mutterlaugen der ersten vier Abscheidungen (siehe obige Tabelle) wurden vereinigt und verdunsten gelassen; sie ergaben ein Produkt vom Schmelzpunkt 62—70°, welches nebst den Abscheidungen aus den ersten drei Fraktionen einstweilen zurückgestellt wurde. Die bei 73 und 74° schmelzenden Produkte wurden zusammen der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Die aus der verdünnten Petrolätherlösung zuerst krystallisierenden Anteile schmolzen stets bei 74°. Eine Zerlegung des Produkts oder eine Erhöhung des Schmelzpunktes konnte auf diesem Wege nicht erreicht werden. Auch die Verwendung von Aether, Alkohol und Benzol führte zu keinem andern Ergebnis.

Das Produkt wurde der Sicherheit halber noch ein zweites Mal mit alkoholischem Kali gekocht, und der Abdampfrückstand wieder mit Petroläther fraktioniert ausgezogen. Aber wieder resultierte aus den verschiedenen Fraktionen der Körper mit dem gleichen Schmelzpunkt 74°.

Das Produkt ist schwer löslich in der Kälte in Aether und Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform, sowie in den genannten Mitteln in der Wärme. Am schönsten krystallisiert es aus Petroläther, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist. Die Krystalle bilden, aus sehr verdünnter Petrolätherlösung erhalten, haarfeine perlmutterglänzende Blättchen oder Nadeln; aus weniger verdünnter Lösung ausgeschieden, sind es jedoch meist feine Nädelchen in moosartiger Anordnung.

Auf dem Platinblech verbrennt der Körper leicht und ohne Rückstand Er enthält keinen Stickstoff. Eine vorläufige Elementar-Analyse ergab folgende Daten:

1. 0,1738 g Substanz gaben 0,5226 g CO_2 und 0,2236 g H_2O;
2. 0,2017 g „ „ 0,6054 g „ „ 0,2544 g „

Gefunden: 1. 82,01 % C und 14,29 % H;
2. 81,85 % C „ 14,01 % H,

Die für Cerylalkohol, beziehungsweise Myricylalkohol berechneten Werte sind folgende:

$C_{26}H_{54}O$: 81,67 % C und 14,13 % H;
$C_{30}H_{62}O$: 82,19 % C „ 14,15 % H.

Die Resultate der Elementar-Analyse würden somit für einen höheren Fettalkohol sprechen. Doch wäre es verfrüht gewesen, daraufhin schon einen bestimmten Körper ins Auge zu fassen. Es handelte sich vielmehr vorerst darum, festzustellen, ob nicht vielleicht in dem Produkt ein Gemisch mehrerer Alkohole und geringer Mengen Kohlenwasserstoffe vorlag. Zur Trennung der höheren Fettalkohole sowohl von einander, wie von Kohlenwasserstoffen, könnte die Ueberführung der Alkohole in Alkoholate, estersaure Salze[1]) oder sonstige Verbindungen von Nutzen sein. Ich prüfte zu diesem Zweck hauptsächlich, ob sich Myricylalkohol als Natriummyricylat abscheiden lässt

Versuche mit Myricylalkohol.

Der von K a h l b a u m bezogene Myricylalkohol schmolz bei 84° und war sehr schwer löslich in Aether. 1 g Myricylalkohol wurde in 100 ccm Petroläther, der vorher 24 Stunden über Natrium gestanden hatte, gelöst, metallisches Natrium in kleinen Teilen zugegeben und das Ganze am Rückflusskühler 2 Stunden erhitzt. Es liess sich an den Natriumstückchen keine Veränderung wahrnehmen; beim Erkalten schied sich ein Körper ab, der einen Schmelzpunkt von ca. 80° hatte und im wesentlichen aus unverändertem Myricylalkohol bestand.

Versuche mit Benzol und Xylol unter den gleichen Bedingungen hatten das nämliche negative Resultat.

Ich versuchte nun zum Ziele zu kommen, indem ich die Lösung von 1 g Myricylalkohol in 120 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol versetzte und am Rückflusskühler eine Stunde lang kochte. Der nach dem Erkalten abgeschiedene krystallinische Körper wurde abfiltriert, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Eine Probe davon zeigte, mit Wasser versetzt, alkalische Reaktion und verbrannte

[1]) Vergleiche z. B. Ber. 29. 901.

auf dem Platinblech unter Hinterlassung eines alkalischen Rückstandes. Als aber das Produkt mit Petroläther ausgezogen wurde, blieb nur ein ganz geringer, die Eigenschaften von Alkoholat besitzender Rückstand (Reaktion stark alkalisch, Schmelzpunkt über 200°; Verbrennungsrückstand Na_2CO_3). Der ganze übrige Teil ging leicht in Lösung und erwies sich als unveränderter Myricylalkohol (Schmelzpunkt 86—87°).

Da nach diesen Ergebnissen die Trennung von Myricylalkohol von begleitenden indifferenten Substanzen mit Hilfe der Natriumalkoholatmethode aussichtslos erschien, versuchte ich noch mit Hilfe der in neuester Zeit von Tschugaeff[1]) angegebenen Methode zum Ziele zu gelangen, bei welcher die Trennung der Alkohole von Kohlenwasserstoffen unter Benutzung der magnesiumorganischen Verbindungen der Alkohole vorgenommen wird. Ein diesbezüglicher Versuch scheiterte jedoch an der Schwerlöslichkeit des Myricylalkohols in Aether. Hier würde vielleicht die Anwendung eines anderen Lösungsmittels zum Ziele führen[2]). Die Sache hätte jedoch zu weit von der eigentlichen Aufgabe abgelenkt und wurde daher nicht weiter verfolgt.

Um einerseits neues Versuchsmaterial zu gewinnen, andererseits die bisherigen Erfahrungen bei der Gewinnung der „unverseifbaren" Bestandteile zu kontrollieren, wurden auf's neue 50 g Wachs durch vierstündiges Kochen mit 500 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischem Kali im lebhaft siedenden Wasserbade verseift. Nachdem das überschüssige Alkali mit Salzsäure abgestumpft worden war, wurde das Ganze zur Trockne verdampft, mit Quarzsand gemischt und wie früher (vergl. Seite 5) mit leicht flüchtigem Petroläther fraktioniert extrahiert. Auch jetzt wurden von der vierten Fraktion an Produkte mit demselben Schmelzpunkt von 74° erhalten. Die niedrig schmelzenden Anteile wurden wieder zurückgestellt.

---

[1]) Ber. 35. 3912.
[2]) Ber. 40. 2023.

Ueberführung des Alkohols in die Säure.[1])

10 g der Substanz vom Schmelzpunkt 74° wurden mit 40 g Natronkalk innig verrieben, in ein einseitig zugeschmolzenes Rohr gefüllt und mit einer Schicht reinen Natronkalks bedeckt. Nachdem das offene Ende mittels Gasabteilungsrohr verschlossen, wurde das Natronkalkgemisch im Luftbad erhitzt bis zur Beendigung der nach der Gleichung:

$$R \cdot CH_2\,OH + Na\,OH = R\,.\,COO\,Na + 2H_2,$$

erfolgenden Wasserstoff-Entwicklung. Die dabei erreichte höchste Temperatur war 286°.

Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Petroläther ausgezogen, um unveränderten Alkohol und etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Es konnte jedoch nur eine geringe Menge eines Produkts von ganz undeutlichem Schmelzpunkt extrahiert werden.

Da eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Probe des Natronkalkgemisches bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf die Nichtflüchtigkeit der gebildeten Säure ergab, wurde dieselbe durch Erhitzen des Natronkalkgemisches mit verdünnter Salzsäure freigemacht. Das war nun nicht so einfach; es musste wiederholt mit Salzsäure eingedampft, sowie die erhaltene Fettsäure öfter in salzsäurehaltigem Wasser umgeschmolzen werden, um sie frei von Seife zu erhalten. Die trockne Säure wurde dann mit Quarzsand gemischt und im Soxhlet mit Petroläther fraktioniert extrahiert. Der Schmelzpunkt sämtlicher Fraktionen war 77—78°.

Aus Petroläther krystallisiert die Säure in Nädelchen, die vielfach zu warzenförmigen Aggregaten verwachsen sind; aus Aether erhält man sie ebenfalls in feinen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 77,5°. In verdünnter Kali-

[1]) Nach Hell, A. 223. 269.

lauge ist die Säure löslich. Alkoholische Lösungen zeigen saure Reaktion. Auf dem Platinblech verbrennt das Produkt ohne Rückstand.

Bei der Elementar-Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 0,1510 g Substanz gaben 0,4372 g CO_2 und 0,1808 g H_2O;
2) 0,1550 g „ „ 0,4500 g „ „ 0,1880 g „ .

Gefunden:

1) 78,96 % C und 13,29 % H;
2) 79,17 % C und 13,47 % H.

Ohne auf Schlussfolgerungen einzugehen, seien hier die berechneten Werte der Cerotin- und Melissinsäure zum Vergleich angeführt:

$C_{26}H_{52}O_2$: 78,78 % C und 13,13 % H;
$C_{30}H_{60}O_2$: 79,65 % C und 13,27 % H.

Der Rest der gewonnenen Säure wurde zur Herstellung des Methylesters verwendet. Nach den Angaben Nafzgers[1]) über die Herstellung des Cerotinsäuremethylesters wurde in die methylalkoholische Lösung der Säure trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet und am Rückflusskühler erhitzt. Ist das Ende der Veresterung durch Entweichen von Salzsäuredämpfen angezeigt, so wird das Erwärmen eingestellt und noch Chlorwasserstoff bis zum Erkalten eingeleitet. Das schon bei ca 50° abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Methylalkohol ausgewaschen und aus demselben Mittel mehrfach umkrystallisiert. Dadurch wurde der Ester in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 59,5 –60° (einmal sogar 61°) erhalten.

Der Methylester ist in der Kälte schwer löslich in Petroläther, sowie in Methyl- und Aethylalkohol, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und in allen genannten Mitteln in der Wärme.

Bei der Verbrennung wurden folgende Ergebnisse festgestellt:

1) 0,1330 g Substanz gaben 0,3840 g CO_2 und 0,1616 g H_2O;
2) 0,1436 g „ „ 0,4152 g „ „ 0,1747 g „ .

[1]) A. 224. 225.

Gefunden:

1) 78,74 % C und 13,50 % H;
2) 78,85 % C und 13,52 % H.

Berechnet für Cerotinsäure- und Melissinsäure-methylester:

$C_{26}H_{51}O_2CH_3$: 79,02 % C und 13,17 % H;
$C_{30}H_{59}O_2CH_3$: 79,83 % C „ 13,30 % H;
für
$C_{27}H_{53}O_2CH_3$: 79,24 % C und 13,20 % H.

Bei der Ueberführung des Alkohols vom Schmelzpunkt 74° in die Säure durch Erhitzen mit Natronkalk wurde festgestellt, dass eine kleine Menge organischer Substanz aus dem Natronkalkgemisch herausdestilliert und am kälteren Rohrende erstarrt. Dieser kleine Teil wurde nach Beendigung der Reaktion für sich herausgekratzt und in Petroläther gelöst. Aus der Lösung krystallisierte ein sehr schönes Produkt in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 76°, dessen Elementar-Analyse folgende Ergebnisse lieferte:

0,0746 g Substanz gaben 0,2230 g CO_2 und 0,0958 g H_2O.

Gefunden:

81,52 % C und 14,27 % H.

Berechnet für Cerylalkohol:

$C_{26}H_{54}O$: 81,67 % C und 14,13 % H.

Derselbe Vorgang wurde bei einer späteren Wiederholung des Versuchs von neuem beobachtet.

Da die Annahme nahe lag, dass sich durch eine ähnliche Anordnung wie bei obigem Versuch der bei 74° schmelzende Alkohol reinigen und in seinem Schmelzpunkt erhöhen lassen könnte, wurden 5 g Substanz vom Schmelzpunkt 74° in einer kleinen Retorte bei 10 mm Druck vorsichtig destilliert. Das Destillat wurde aus Petroläther umkristallisiert, ergab dabei jedoch nicht die obigen perlmutterglänzenden Blättchen, sondern wieder die ursprüng-

lichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 74°. Ist nun der erwartete Erfolg auch ausgeblieben, so ist es doch recht wahrscheinlich, dass die perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 76° eine reinere Form des Alkohols vom Schmelzpunkt 74° darstellen und dass hier Cerylalkohol vorliegt. Die folgenden Versuche gelten der weiteren Identifizierung dieses Produkts. Es wurden noch ausgeführt die Herstellung des Benzoësäureesters, eine Kontrollierung der empirischen Zusammensetzung des Alkohols nach Hell, ferner die Herstellung des Säureamids und des Säureanilids.

Zur Gewinnung grösserer Mengen Versuchsmaterial musste abermals eine Quantität Wachs verseift werden. 160 g Ghedda-Wachs wurden mit 1600 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischem Kali in einem Erlenmeyerkolben von 2 Liter Inhalt mittels lebhaft siedenden Wasserbades 8 Stunden lang erhitzt. Die Gewinnung der unverseifbaren Bestandteile hieraus erfolgte wie schon beschrieben. Auch in diesem Falle wurden neben niedrig schmelzenden Produkten stets Fraktionen vom Schmelzpunkt 74° erhalten.

Benzoësäureester.

Die Herstellung des Benzoësäureesters des bei 74° schmelzenden Alkohols wurde zunächst auf folgende Weise versucht: 500 ccm alkoholfreier Aether wurden mit 5 g Substanz und dem Dreifachen der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt, geschüttelt und sodann mit wässrigem Kali (1 : 3) zur Bindung des überschüssigen Benzoylchlorids behandelt. Nachdem durch anhaltendes Schütteln der Geruch nach letzterem verschwunden war, wurde die ätherische Lösung abgehoben, mit Wasser gewaschen und verdunsten lassen. Es kristallisierte ein Produkt vom Schmelzpunkt 72—74° aus. Die Verseifung des erhaltenen Körpers, einesteils mit wässrigem, andernteils mit alkoholischem Kali, ergab jedoch keine nachweisbaren Mengen von Benzoësäure.

Dagegen gelang die Herstellung des Benzoats gut auf folgende Weise: In einem Erlenmeyerkölbchen wurden

5 g Alkohol vom Schmelzpunkt 74° und 6 g Benzoylchlorid im Oelbad auf 140° erhitzt. Bei 120° begann die Entwicklung von Chlorwasserstoff. Nach einer Stunde war die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aether aufgenommen und durch Schütteln mit Kalilauge vom überschüssigen Benzoylchlorid befreit. Das beim Verdunsten der ätherischen Lösung als salbenartige Masse hinterbleibende Benzoat wurde zweimal aus Benzol und dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei stieg der Schmelzpunkt von 50 auf 53,5°.

Die eben angewandte Reaktion lässt sich durch die Gleichung

$$R \cdot CH_2O\boxed{H + Cl} \cdot CO \cdot C_6H_5 = R \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 + HCl$$

ausdrücken.

Das Benzoat krystallisiert gut aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in der Kälte in Weingeist, Methylalkohol, Petroläther, Ligroin, Eisessig, leicht in diesen Mitteln in der Wärme.

Die Resultate der Elementar-Analyse sind folgende:
1) 0,1391 g Substanz gaben 0,4144 g CO_2 und 0,1530 g H_2O;
2) 0,1399 g „ „ 0,4174 g „ „ 0,1513 g „

Gefunden:

1) 81,25 % C und 12,22 % H;
2) 81,37 % C „ 12,02 % H.

Berechnet für:

$C_{26}H_{53}O \cdot CO \cdot C_6H_5$: 81,48 % C und 11,93 % H;
$C_{27}H_{55}O \cdot CO \cdot C_6H_5$: 81,60 % C und 12,00 % H.

Die gefundenen Resultate sprechen also für Benzoësäurecerylester, $C_{26}H_{53}O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Der Cerylalkohol wurde aus dem Benzoat durch einstündiges Kochen mit alkoholischem Kali regeneriert. Durch Zusatz von Wasser zur Seife wurde der Alkohol ausgefällt und durch Filtrieren gewonnen. Im Filtrat konnte auf Zusatz von Salzsäure das Ausfallen von Benzoësäure konstatiert werden, Der gut mit Wasser ausgewaschene Cerylalkohol wurde im Exsikkator getrocknet, mit reinem Sand

gemischt und im Soxhlet mit Petroläther extrahiert. Aus der Lösung krystallisierten Nädelchen vom Schmelzpunkt 75°. Die Elementar-Analyse des regenerierten Alkohols ergab folgende Daten:

1) 0,2462 g Substanz gaben 0,7371 g CO_2 und 0,3170 g H_2O;
2) 0,1994 g „ „ 0,5991 g „ „ 0,2544 g „

Gefunden:

1) 81,65 % C und 14,30 % H;
2) 81,94 % C „ 14,17 % H.

Berechnet für:

$C_{26}H_{54}O$: 81,67 % C und 14,13 % H;.
$C_{27}H_{56}O$: 81,82 % C „ 14,14 % H.

Bestimmung der Molekulargrösse des vermutlichen Cerylalkohols nach Hell.

Wie schon früher erwähnt wurde, hat Hell[1]) nachgewiesen, dass höhere primäre Alkohole durch Erhitzen mit Natronkalk nach der Gleichung I

I) $R \cdot CH_2 \cdot OH + NaOH = R \cdot COONa + 2H_2$

in die entsprechenden Säuren übergeführt werden.

Die Messung des hierbei entwickelten Wasserstoffs gestattet nun nach Hell eine genaue Kontrollierung der empirischen Formel des betreffenden Alkohols. Ein Alkohol mit einer höheren Kohlenstoffzahl liefert nämlich eine geringere Menge Wasserstoff als ein solcher mit einem niedrigeren Gehalt an Kohlenstoff, wie aus folgender Tabelle klar hervorgeht:

Alkohol	Molekular-Gew.	% entwickelbarer H.
$C_{30}H_{62}O$	438	0,91324
$C_{27}H_{56}O$	396	1,01010
$C_{26}H_{54}O$	382	1,04712
$C_{25}H_{52}O$	368	1,08695

[1]) A. 223. 269.

Erhitzt man auf höhere Temperaturen als zur Reaktion im Sinne der Gleichung I erforderlich ist, so geht die Säure unter Abspaltung der Karboxylgruppe in einen gesättigten Kohlenwasserstoff über:

$$\text{II. } R \cdot COONa + NaOH = R \cdot H + CO_3Na_2.$$

Da die Temperaturen, bei denen die beiden Reaktionen vor sich gehen, nicht all zu weit auseinander liegen, so erfolgt bei der für vollständige Zersetzung nachGleichung I nötigen Ueberhitzung stets noch eine teilweise Umwandlung im Sinne der Gleichung II. Dieser Umstand hat jedoch in unserem Falle keinen Einfluss auf die Menge des entwickelten Gases, da der entstehende Kohlenwasserstoff nicht flüchtig ist.

Die Ausführung der Versuche erfolgte nach der von Hell angegebenen Methode. Im Prinzip wurde der daselbst angegebene Apparat[1]) benutzt. Die genau abgewogene Menge des Alkohols wurde mit Natronkalk innig verrieben, und das Gemisch quantitativ in ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr von 15 mm Durchmesser und 25 cm Länge gefüllt, wobei durch Nachspülen mit reinem Natronkalk das Rohr zum grössten Teil angefüllt wurde. Darauf kam eine kleine Schicht groben Natronkalks und zuletzt als loser Verschluss ein Astbestpfropfen. Mittels Gummistopfens schloss sich daran ein enges u-förmiges Gasableitungsrohr, dessen freier Schenkel genügend weit in die vorgelegte, mit destilliertem Wasser gefüllte Messbürette eintauchte. Das Erhitzen des Rohres wurde in einem Sandbad ausgeführt; dazu wurde ein eisernes Gefäss von ca. 35 cm Länge, 5 cm Breite und 5 cm Tiefe benutzt. Durch Eintauchen je eines Thermometers in das Sandbad in der Nähe der beiden Enden des Glasrohres konnte die Temperatur sehr gut reguliert werden.

Die Wasserstoffentwicklung begann meistens bei 285°, erhitzt wurde bis 310°. War keine Volumvermehrung weiter zu beobachten, so wurde der ganze Apparat einfach erkalten gelassen. Dabei trat eben so viel Gas in das Verbrennungs-

[1]) l. c. Tafel III. 1.

rohr zurück, als vorher durch Erhitzen daraus verdrängt worden war. Nach dem Erkalten wurde die Messbürette bei fortwährendem Wasserabschluss vom Gasableitungsrohr abgehoben, das erhaltene Gasvolumen bestimmt, und Zimmertemperatur und Barometerstand abgelesen. Der Berechnung des entwickelten Wasserstoffs wurde die bekannte Formel

$$\% \text{ H} = \frac{v \,.\, (b - h) \cdot d \cdot 100}{(1 + \alpha t) \cdot 760 \cdot g}$$

zu grunde gelegt, in welcher bedeuten:

v = abgelesenes Volumen in ccm,
b = Barometerstand,
h = Tension des Wasserdampfes,
d = 0,00008995 = spez. Gew. des Wasserstoffes,
g = angewandte Substanz,
t = Zimmertemperatur.

In verschiedenen Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

I.

Angewandte Substanz	=	0,4010 g,
abgelesenes Volumen	=	52,0 ccm,
Barometerstand	=	720,5 mm,
Tension des Wasserdampfes	=	14,0 mm,
Temperatur	=	16,5°.

% H = 1,0224.

II.

Angewandte Substanz	=	0,4436 g,
abgelesenes Volumen	=	58,4 ccm,
Barometerstand	=	720,5 mm,
Tension des Wasserdampfes	=	15,3 mm,
Temperatur	=	18°.

% H = 1,0307.

III.

Angewandte Substanz	=	0,3763 g,
abgelesenes Volumen	=	49,4 ccm,
Barometerstand	=	717,5 mm,
Tension des Wasserdampfes	=	16,3 mm,
Temperatur	=	19°.

% H = 1,0185.

IV.

Angewandte Substanz = 0,3240 g,
abgelesenes Volumen = 43,8 ccm,
Barometerstand = 717,0 mm,
Tension des Wasserdampfes = 16,3 mm.
Temperatur 19°.
% H = 1,04802.

Aus diesen Resultaten erhält man mit Hilfe der obigen Gleichung I die entsprechenden Werte für das Molekular-Gewicht. In folgender Tabelle findet sich eine Zusammenstellung der Resultate:

Versuch	% H	Molekular-Gewicht
I	1,0224	391,23
II	1,0307	388,10
III	1,0185	392,74
IV	1,0480	381,67
Mittel	1,0299	388,43
	Berechnet für:	
$C_{26}H_{54}O$:	1,04712	382,0
$C_{27}H_{56}O$:	1,01010	396,0

Ueberführung des Alkohols in die Säure und genauere Untersuchung derselben.

Da die Versuche nach Hell noch kein eindeutiges Resultat ergeben hatten, wurde nunmehr der Alkohol vom Schmelzpunkt 74° durch Erhitzen mit Natronkalk in die zugehörige Säure übergeführt und davon mehrere Derivate hergestellt und untersucht. 20 g des Alkohols wurden in bekannter Weise mit Natronkalk erhitzt. Die erreichte Temperatur betrug 310°; nach dem Erkalten wurde das Gemisch zur Entfernung etwa unveränderten Alkokols mit Petroläther ausgezogen. Um aus dem Natronkalkgemisch

die Säure zu gewinnen, wurde dasselbe unter Umrühren in heisse verdünnte Salzsäure eingetragen. Wider Erwarten schied sich jedoch die freie Säure auf der Oberfläche der Flüssigkeit nicht ab. Die Seife wurde nämlich in Folge Umhüllung der Säure selbst durch öfteres Eindampfen mit Salzsäure nicht vollständig zersetzt, auch nicht durch Erhitzen der Seife im Luftbad auf 120 –125°.

Die Seife wurde deshalb im Scheidetrichter mit Ligroin und salzsäurehaltigem Wasser bis zur völligen Zersetzung geschüttelt. Da in der Kälte die Säure nicht vollständig in dem Ligroin gelöst war, wurde das Ganze in einen grösseren Erlenmeyerkolben gegeben und schwach erwärmt, so dass eine klare Ligroinlösung abgehoben werden konnte. Letztere wurde noch zweimal mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und verdunsten lassen. Aus der Lösung krystallisierte die aus dem Alkohol entstandene Säure in Nädelchen vom Schmelzpunkt 77,5°. Ausbeute: 20 g.

In der nachfolgenden Uebersicht sind die Löslichkeitsverhältnisse der Säure zusammengestellt:

Lösungsmittel	In der Kälte	In der Wärme
Aether	löslich	leicht löslich
Methylalkohol	sehr schwer	schwer „
Aethylalkohol	schwer	leicht „
Petroläther	„	„ „
Ligroin	„	„ „
Eisessig	„	löslich
Benzol	löslich	leicht löslich
Cloroform	„	„ „

Bestimmung der Neutralisationszahl der erhaltenen Säure.

Als Neutralisationszahl bezeichnet man bekanntlich diejenige Anzahl der Milligramme KOH, die zum Neutralisieren von 1 g Säure nötig sind. Zur Durchführung dieser Bestimmung wurde die verwendete Säure durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol und Petroläther sorgfältig gereinigt. Schmelzpunkt 77,5—78°. Auf dem Platinblech verbrannt, hinterliess sie keinen Rückstand.

Ausführung:

1) Es wurde eine genau $\frac{n}{2}$ Salzsäure hergestellt.

2) Auf diese $\frac{n}{2}$ Salzäure wurde $\frac{n}{2}$ alkoholisches Kali scharf eingestellt. 1 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholisches Kali erthäl also 28 mg KOH.

3) In die Lösung von circa 1 g der Säure in 75 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator $\frac{n}{2}$ alkoholisches Kali bis zur bleibenden Rotfärbung fliessen gelassen.

Ist die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter KOH = a und enthält 1 ccm 28 mg KOH, so ist bei Anwendung von 9 gr. Säure die

$$\text{Neutralisationszahl} = \frac{28 \cdot a}{g}.$$

Die gefundenen Werte ergeben sich aus folgender Uebersicht:

	Angewandt	An KOH verbraucht	Neutral.-Zahl
I	1,0305 gr	5,15 ccm	139,93
II	0,9654 „	4,9 „	142,11
III	0,9482 „	4,75 „	140,26

Das Mittel der drei gefundenen Zahlen mit 140,8 kommt der theoretischen Neutralisationszahl der Cerotinsäure mit 141,7 am nächsten, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Säure	Molekulargewicht	theor. Neutr.-Zahl
$C_{25}H_{50}O_2$	382	146,8
$C_{26}H_{52}O_2$	396	141,7
$C_{27}H_{54}O_2$	410	136,8

Herstellung von Derivaten der erhaltenen Säure.

I) Cerotinsäureamid.

Die Herstellung des Amids wurde zuerst durch Zersetzung des Methylesters (Schmelzpunkt 60°, vergleiche Seite 10) versucht, nämlich durch Erhitzen desselben mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr. Beim ersten Versuch wurde zwei Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Wasser aus der Röhre herausgespült, abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Das Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und dabei der Ester vom Schmelzpunkt 60° zurückerhalten. Eine Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat.

Bei einem zweiten Versuch wurde der Ester mit alkoholischem Ammoniak im Schiessofen auf 140—160° vier Stunden lang erhitzt. Auch in diesem Falle resultierte wieder der unveränderte Ester.

Da auf diese Weise keine positiven Resultate erzielt werden konnten, versuchte ich die Herstellung des Cerotinsäureamids aus der Säure auf dem Wege über das Chlorid nach den Angaben Krafft's[1]).

[1]) Ber. 15, 1728. Siehe auch Marie: Ann. de ch. et de ph. VII. 7. 206.

15 g Cerotinsäure wurden, gut getrocknet und pulverisiert, mit 10 g Phosphorpentachlorid (= etwas mehr als die berechnete Menge von 7,88 g) in einem Erlenmeyerkölbchen bis zum Eintritt der Reaktion gelinde erwärmt und nach Aufhören der Chlorwasserstoffgasbildung noch circa eine Stunde bei der Temperatur des siedenden Wasserbades erhalten. Von einer Gewinnung und Reindarstellung des Säurechlorids zu Analysenzwecken wurde wegen der unangenehmen Eigenschaften dieses Körpers abgesehen.

Das gebildete flüssige Reaktionsprodukt wurde heiss in überschüssiges konzentriertes Ammoniak unter Umschwenken und Kühlen eingegossen, wobei das Säureamid als krümmelige Masse ausfiel. Es wurde abfiltriert, zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats keine Phosphorsäure mehr enthielt und schliesslich getrocknet.

Die Bildung des Cerotinsäureamids in obigem Versuche erfolgt nach den Reaktionsgleichungen:

1. $C_{25}H_{51} \cdot COOH + PCl_5 = C_{25}H_{51} \cdot CO \cdot Cl + POCl_3 + HCl$;
2. $C_{25}H_{51} \cdot CO \cdot Cl + NH_3 = C_{25}H_{51} \cdot CO \cdot NH_2 + HCl$.

Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Amid in Form von feinen, weissen Nädelchen. Der Schmelzpunkt stieg beim öfteren Umkrystallisieren auf 106°. Das Amid ist in der Kälte leicht löslich in Chloroform, schwer in Methyl- und Aethylalkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig; in der Wärme ist es in allen diesen Mitteln leicht löslich; schwer löslich selbst in der Wärme in Aether und Petroläther. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

1. 0,2331 g Substanz gaben 0,6742 g CO_2 und 0,2831 g H_2O
2. 0,1620 g » » 0,4688 g » » 0,2013 g »

Gefunden:

1. 78,88% C und 13,49% H;
2. 78,92% C und 13,80% H.

Berechnet für:
$C_{26}H_{51}ONH_2$: 78,98% C und 13,41% H.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes:
0,2754 g Substanz lieferten bei t = 16°, b = 726 mm — 9,1 ccm Stickstoff.

Gefunden nach Formel $\frac{v \cdot (b-h) \cdot 100 \cdot s}{(1+\alpha t) \cdot 760 \cdot g} = \mathbf{3{,}67\ \%\ N.}$

Berechnet für $C_{26}H_{51}ONH_2$: 3,54% N.

2) Cerotinsäureanilid.

Diese Verbindung wurde analog dem Palmitinsäureanilid nach Hell und Jordanow[1]) hergestellt. 5 g Cerotinsäure wurden mit 10 g Anilin 6 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach 5 Stunden zeigte eine herausgenommene Probe die Bildung von Anilid an: Sie wurde mit Salzsäure zur Entfernung von Anilin gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert; dabei resultierte ein Körper vom Schmelzpunkte 91—95°.

Die Hauptmenge verarbeitete ich darauf auf dieselbe Weise. Die weiche Masse verrieb ich mit Salzsäure; dann wurde abfiltriert, mit Salzsäure und schliesslich mit Wasser gründlich gewaschen, im Exsikkator getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält das Produkt beim Erkalten der braunen alkoholischen Lösung in feinen, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 94—97°.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkokol konnte ein glatter Schmelzpunkt von 97° erzielt werden. Die Ausbeute näherte sich ziemlich dem theoretischen Wert.

Das Anilid ist in der Kälte leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Methylalkohol, Weingeist, Petroläther, Ligroin und Eisessig löst es sich in der Kälte schwer, dagegen leicht in der Wärme. Bei der Elementar-Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

1. 0,1541 g Substanz gaben 0,4595 g CO_2 und 0,1722 g H_2O
2. 0,1397 g » » 0,4166 g » » 0,1589 g »
3. 0,1556 g » » 0,4637 g » » 0,1732 g »

[1]) Ber. 24. 943.

Gefunden:
1. 81,32% C und 12,42% H
2. 81,33% C » 12,63% H
3. 81,27% C » 12,37% H.

Berechnet für:
$C_{26}H_{51}O \cdot NH \cdot C_6H_5$: 81,53% C und 12,10% H.

Die Daten der Stickstoffbestimmung sind folgende:
0,1798 g Subst. lieferten bei t = 20°, b = 718 mm — 5,2 ccm N
Gefunden: 3,12% N
Berechnet für: $C_{26}H_{51}O \cdot NHC_6H_5$ 2,97% N.

Untersuchung der niedrig schmelzenden unverseifbaren Anteile des Ghedda-Wachses.

Die niedrig schmelzenden Anteile, welche bei der fraktionierten Extraktion des verseiften Gheddawachses, sowie aus den ersten Mutterlaugen erhalten und bis jetzt zurückgestellt worden waren (vergl. S. 6), konnten in nur verhältnismässig geringer Menge erhalten werden. Dieser Umstand liess eine fraktionierte Destillation der Produkte im Vakuum[1]) für Trennungszwecke als nicht besonders geeignet erscheinen. Die Untersuchung derselben bestand daher zunächst in einer fraktionierten Krystallisation.

Die gesammelten Produkte wurden in warmem Ligroin gelöst und die Lösung langsam erkalten gelassen. Das abgeschiedene Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 72° und bestand jedenfalls aus unreinem Cerylalkohol. Die Mutterlauge gab beim Verdunsten des Lösungsmittels nacheinander drei Krystallisationen, die sämtlich seidenglänzende Blättchen bildeten. Die Schmelzpunkte der drei Fraktionen waren 65,5°, 62° und 57—57,5°.

Da ich die beiden ersten Fraktionen mit den Schmelzpunkten 65,5 und 62° für ein Gemisch eines Kohlenwasserstoffs mit grösseren oder kleineren Mengen Ceryl-

[1]) Ber. 40. 4779.

alkohol hielt, vereinigte ich die beiden Fraktionen wieder und erhitzte sie zusammen mit Natronkalk auf circa 300°, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfand. Die Entwicklung von Wasserstoff war nur gering. Das Natronkalkgemisch wurde hierauf im Soxhlet mit Petroläther in zwei Fraktionen extrahiert. Aus dem ersten Extrakt schied sich beim Erkalten sofort ein Körper aus, der aus kleinen seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 68,5—69° bestand. Aus der zweiten Fraktion sowie aus der Mutterlauge der ersten Fraktion krystallisierten beim Verdunsten des Lösungmittels etwas grössere seidenglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 61°.

Die bei der fraktionierten Krystallisation erhaltene dritte Portion vom Schmelzpunkt 57—57,5° erhitzte ich ebenfalls mit Natronkalk, konnte jedoch keine Wasserstoffentwicklung wahrnehmen. Beim Ausziehen des Natronkalkgemisches mit Petroläther erhielt ich seidenglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 58°.

Das Resultat der bisherigen Operationen bestand also wiederum aus drei Körpern. Der erste mit dem Schmelzpunkt 68,5—69° wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 70° erhalten. Der Körper ist, wie die beiden andern niedrig schmelzenden Fraktionen, leicht löslich in Petroläther und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Leider ergaben die Elementar-Analysen des in nur ganz geringen Mengen gewonnenen Produkts im Wasserstoff keine genügend übereinstimmenden Resultate:

1) 0,1280 g Substanz gaben 0,4018 g CO_2 und 0,1704 g H_2O;
2) 0,1125 g „ „ 0,3536 g „ „ 0,1436 g „

Gefunden:

1) 85,61 % C und 14,79 % H;
2) 85,72 % C und 14,19 % H.

Der auffallend hohe Kohlenstoffgehalt würde für einen ungesätigten Kohlenwasserstoff sprechen, wenn auch bei dem hohen Schmelzpunkt desselben diese Annahme unzu-

lässig scheint. Auf eine nähere Untersuchung konnte ich jedoch infolge mangelnden Materials nicht eingehen.

Der bei 61° schmelzende Körper ergab bei einer vorläufigen Elementar-Analyse ganz ungenaue Resultate. Eine Probe desselben wurde in Eisessig gelöst und mit einem Tropfen einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt; eine Absorption von Brom konnte nicht bemerkt werden, so dass die gesätigte Natur des Kohlenwasserstoffs feststeht. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol wurden schöne, silberglänzende Schuppen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 63,5° stehen blieb. Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

1) 0,1563 g Substanz gaben 0,4866 g CO_2 und 0,2073 g H_2O;
2) 0,1344 g „ „ 0,4197 g „ „ 0,1799 g „
3) 0,1734 g „ „ 0,5410 g „ „ 0,2300 g „

Gefunden:

1) 84,91 % C und 14,74 % H;
2) 85,16 % C und 14,87 % H;
3) 85,09 % C und 14,74 % H.

Das dritte, bei 58° schmelzende Produkt wurde ebenfalls öfter aus Alkohol umkrystallisiert und ebenfalls in silberglänzenden Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt mit 58° konstant blieb. Bei der Behandlung des Produkts mit Brom in Eisessiglösung war keine Brombindung zu bemerken. Die Elementar-Analyse hatte folgendes Resultat:

1) 0,1524 g Substanz gaben 0,4748 g CO_2 und 0,2148 g H_2O;
2) 0,1812 g „ „ 0,5627 g „ „ 0,2580 g „

Gefunden:

1) 84,97 % C und 15,66 % H;
2) 84,70 % C und 15,82 % H.

Die Mengen der drei gefundenen Kohlenwasserstoffe waren zu gering, um auf eine genauere Untersuchung derselben eingehen zu können. Ich kann daher keinem der erhaltenen Körper einen Platz in der Reihe der bekannten und synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe bestimmt anweisen.

II. Die Säuren des Ghedda-Wachses.

Die durch Extraktion mit Petroläther erschöpfte Wachsseife wurde im Becherglas mit Wasser aufgekocht und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Die abgeschiedenen Wachssäuren sammelten sich an der Oberfläche. Ausser dem typischen Wachsgeruch konnte man einen ranzigen Geruch wahrnehmen. Um die Ursache des letzteren kennen zu lernen, destillierte ich die unter den erstarrten Wachssäuren stehende Flüssigkeit nebst einem kleinen Teil der festen Substanz mit überhitztem Wasserdampf. Das Destillat wurde durch Filtrieren von übergegangener fester Säure (Schmelzpunkt 55 °) getrennt, die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der sehr geringe Rückstand wurde auf dem Uhrglas mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt; dabei liess sich deutlich der ranzige Geruch nach Buttersäure wahrnehmen.

Diese Entdeckung wurde nicht weiter verfolgt. Die reinliche Abscheidung und Gewinnung der Buttersäure stiess durch das Vorhandensein von salzsauren Salzen auf Schwierigkeiten.

Die Hauptmenge der Wachssäuren musste öfter über salzsäurehaltigem Wasser umgeschmolzen werden, um die Zersetzung der Seife vollständig zu machen. Nach dem Trocknen brachte ich die geschmolzenen Säuren in reinen grobkörnigen Quarzsand und liess unter Umrühren das Gemisch erkalten. Das Ganze wurde hierauf im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Petroläther fraktioniert extrahiert. Das Ergebnis der Extraktion war folgendes:

Fraktion	Dauer d. Extraktion	Schmp. der beim Abkühlen sich ausscheidenden Anteile
1.	½ Std.	47—52°
2.	1 „	50—60°
3.	2 „	50—62°
4.	je 4 „	50—70°
5.		
6.		
7.		
8.		
9.—12.	„ 4 „	58—62°

Es folgte sodann eine erschöpfende Extraktion mit Methylalkohol (Dauer derselben 8 Std.). Die dabei erhaltene Lösung gab beim Erkalten ein schmutzig graues Pulver, das anfänglich für Verunreinigung gehalten wurde. Daraus liess sich jedoch nach dem Abfiltrieren mit heissem Ligroin ein schönes, weisses Pulver vom Schmelzpunkt 93—95° ausziehen.

Das methylalkoholische Filtrat gab beim Einengen keine Krystallisation. Der Methylalkohol wurde daher vollständig abdestilliert und der Rückstand mit heissem Ligroin ausgezogen. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte ein schönes, weisses Produkt vom Schmelzpunkt 50—60° aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf 58—62°.

Schliesslich konnten durch Extrahieren des Restes der Wachssäuren mit Äther und zuletzt mit Äthylalkohol noch ganz minimale Mengen vom Schmelzpunkt 100–120° erhalten werden. Auf dem Platinblech verbrannt, gab die Substanz jedoch einen alkalisch reagierenden Rückstand, so dass also unzersetzte Seife vorliegen dürfte.

Zum Zwecke der weiteren Untersuchung wurden die Mutterlaugen der ersten drei Fraktionen vereinigt. Da nach teilweisem Abdestillieren des Petroläthers keine neue Krystallisation erfolgte, wurde die Lösung in einer Kältemischung auf circa —10° abgekühlt, der entstandene Krystallbrei

abfiltriert und mit wenig reinem Petroläther ausgewaschen. Das Produkt ist weich und zieht sich zum Teil beim Aufstreichen in den Tonteller. Schmelzpunkt 52—55°. Um eventuell vorhandene, sehr niedrig schmelzende Säuren nicht zu übersehen, wurden die Tonscherben mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung krystallisierten beim Verdunsten des Äthers kleine warzenförmige Aggregate vom Schmelzpunkt 53°.

Das niedrig schmelzende Produkt aus der ersten Fraktion, sowie die Abscheidungen aus den Mutterlaugen der drei ersten Fraktionen wurden zusammen in einem Kolben bei einem Druck von 100 mm auf 40—60° erhitzt, wobei der noch anhaftende Petroläther überdestillierte. Schmelzpunkt des Rückstandes 52—53°.

Von der hochschmelzenden Säure (Schmelzpunkt 93—95°) abgesehen, konnten also im wesentlichen drei Hauptfraktionen unterschieden werden:

I. Hauptfraktion (gebildet aus Fraktion 1 und den Abscheidungen aus den drei ersten Mutterlaugen) . . . . . Schmp. 52—53°.
II. Hauptfraktion (die Fraktionen 2—8 umfassend) . . . . . Schmp 50—70°.
III. Hauptfraktion (Fraktion 9—12 und methylalkoholisches Extrakt) . . . Schmp. 58—62°.

Da der Gedanke nahe lag, dass ungesättigte Säuren, besonders in der I. Hauptfraktion, vorhanden sein könnten, wurden Proben der drei Fraktionen mit Permanganat und Sodalösung geprüft. In der Tat zeigte Hauptfraktion I ziemliche Absorption desselben; Proben der II. und III. Hauptfraktion liessen dagegen nur die Entfärbung einer minimalen Menge der rosenroten Lösung erkennen. Zur Kontrolle wurde die aus dem Cerylalkohol erhaltene Cerotinsäure auf gleiche Weise behandelt mit dem Resultat, dass nur drei Tropfen Permanganatlösung entfärbt wurden. Um nun ein Mass für ev. vorhandene ungesättigte Säuren zu besitzen, bestimmte ich die Jodzahlen der I. und II. Hauptfraktion.

Die Bestimmung der Jodzahl erfolgte nach der Hübl'schen Methode. Bei der Herstellung der verwendeten Lösungen folgte ich genau den Angaben, die Lewkowitsch[1]) gemacht hat.

Angewandt von Hauptfraktion I: 1,0282 g,
von Fr. II: 1,0608 g;
nach je sechsstündigem Stehenlassen mit 15 ccm Chloroform
als Lösungsmittel und 25 „ Jodlösung
und sechsstündigem Stehenlsssen von 15 „ Chloroform
und 25 „ Jodlösung
als Kontrollflüssigkeit, Zusatz von je 40 „ Jodkali-
lösung (1 : 10) und 200 „ Wasser.
Z. Zurücktitrieren nötig f. d. H.-Fraktion I: 45 „ $Na_2S_2O_3$;
„ „ „ „ II: 49 „ „
„ „ Kontrollflüss.: 50 „ „

Da 1 ccm Thiosulfatlösung 0,011744 g Jod entspricht, so ergibt sich nach den Formeln:

$$x = \frac{(50-45) \cdot 0{,}011744 \cdot 100}{1{,}0282},$$

$$\text{bezw. } y = \frac{(50-49) \cdot 0{,}011744 \cdot 100}{1{,}0608}$$

für die H.-Fr. I: **5,71** % **J**,
„ „ „ „ II: **1,1** % **J**.

Diese niedrigen Jodzahlen sprechen nun gar nicht für das Vorhandensein ungesättigter Säuren. Bei der Jodzahl der I. Hauptfraktion sind jedenfalls noch geringe Mengen des der Substanz anhaftenden Petroläthers von Einfluss.

Untersuchung der I. Hauptfraktion.

Das Produkt vom Schmelzpunkt 52—53° ist in Äther, Petroläther und warmem Alkokol leicht löslich, schwer dagegen in kaltem Alkohol. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther und sehr langes Aufbewahren

[1]) Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. I, S. 263.

im Vakuumexsikkator konnte der Schmelzpunkt auf 55—56° erhöht werden. Zur Ermittlung der Kohlenstoffzahl der Säure bestimmte ich die Neutralisationswerte und erhielt in zwei Fällen folgende Resultate:

	I.	II.
Angewandt:	0,5850 g	0,4169 g Substanz
Verbraucht:	22,15 ccm	15,80 ccm $\frac{n}{10}$ alkoh. Kali
Neutr.-Zahl:	208,77	208,97 (Titer 0,982).

Berechnet für

$C_{16} H_{32} O_2$: 219,3,

$C_{17} H_{34} O_2$: 208,0.

Bei der Elementar-Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

1. 0,2310 g Substanz gaben 0,6398 g CO_2 und 0,2649 g HO_2;
2. 0,1768 „ „ „ 0,4891 „ „ ; 0,1986 „ „ .

Gefunden:

1. 75,54 % C und 12,74 % H;
2. 75,44 % C „ 12,48 % H.

Berechnet für

$C_{16} H_{32} O_2$: 75,00 % C und 12,50 % H;

$C_{17} H_{34} O_2$: 75,55 % C „ 12,59 % H.

Untersuchung der II. Hauptfraktion.

In den klassischen Arbeiten für die Untersuchung und Trennung der Säuren der verschiedenen Wachsarten kommen insbesondere die Methoden der fraktionierten Extraktion mit Petroläther, der fraktionierten Fällung mit essigsaurer Magnesia, der fraktionierten Krystallisation, sowie der Kombination der beiden letzteren Methoden zur Anwendung. Diese Methoden sind jedoch zeitraubend und gestatten kein elegantes Arbeiten. Aussichtsreicher schien mir die Anwendung der fraktionierten Destillation im Vakuum, die besonders von Krafft[1]) ausgebildet wurde. Ich verwendete

[1]) Ber. 40. 4779 und 4784.

jedoch hierbei nicht die freien Säuren, sondern die Methylester, de letztere bei der Siedetemperatur beständiger sind als die ersteren.

Veresterung der II. Hauptfraktion.

In eine Lösung von 22 g des Säuregemisches in 250 g Methylalkohol wurde Chlorwasserstoffgas geleitet und dabei am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Säuregemisch löste sich hierbei nur zum Teil; die Sättigung mit Chlorwasserstoff erforderte erhebliche Zeit. Nachdem unter fortwährendem Einleiten von Salzsäuregas das Reaktionsgemisch erkaltet war, wurden die in der Flüssigkeit suspendierten festen Anteile abfiltriert und mit Methylalkokol ausgewaschen. Das Filtrat gab durch teilweises Abdestillieren des Methylalkohols noch eine geringe Menge schwer lösliches Produkt, das mit dem ersteren vereinigt und einstweilen zurückgestellt wurde.

Die methylalkoholische Lösung wurde weiter eingeengt; dabei bildete sich neben einem undeutlichen Krystallisationsprodukt ein rotes Öl. Um zu erkennen, wieviel davon unveränderte Säure war, wurde eine Probe des Ausgeschiedenen mit Wasser verrührt, abfiltriert und nach dem Auswaschen der Salzsäure getrocknet. Von diesem Produkt löste ich 0,53 g in 60 g Alkohol und titrierte nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{2}$ alkoholischem Kali. Verbraucht wurden 0,65 ccm des letzteren.

Die Hauptmenge des säurehaltigen Estergemisches wurde nun mit dem darüber stehenden Methylalkohol erwärmt und die klare Lösung unter Umrühren in eine grössere Menge kalten Wassers gegossen. Nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Produkte entfernte ich den grössten Teil der Salzsäure durch Waschen mit Wasser und gab den Rückstand in ein Becherglas mit circa 1 Liter Pottaschelösung (1 : 100), um die sauren Bestandteile zu

neutralisieren und zu lösen. Da durch Filtrieren eine vollständige Trennung des Estergemisches von der Flüssigkeit nicht erreicht werden konnte, erwärmte ich das Ganze, bis alles geschmolzen war, um nach dem Erkalten die erstarrte Masse abzuheben. Letztere wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und in Äther gelöst. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in einem kleinen Fraktionskolben im Vakuum destilliert.

Destillation der Ester im Vakuum.

Zu einer Destillation im Vakuum des Kathodenlichts standen mir leider die nötigen Apparate nicht zur Verfügung, so dass ich gezwungen war, eine gewöhnliche Wasserstrahlpumpe zu benutzen, die mir erlaubte, eine Luftverdünnung bis zu 10 mm zu erreichen. Die Fraktionskölbchen, die ich verwendete, hatten 25—50 ccm Inhalt; die Steighöhe betrug vom Niveau bis zum Ableitungsrohr 30—50 mm. Als Vorlage diente ein Fraktionskölbchen, aus dem das übergegangene Produkt von neuem destilliert werden konnte. Das Quecksilbergefäss des Thermometers befand sich gerade unterhalb des Ableitungsrohres.

Ich erhitzte 18 g Estergemisch in einem Luftbad bei 14 mm Druck und erhielt ausser einem Rückstand zunächst 2 Fraktionen:

Fraktion	Siedepunkt	Menge	Schmelzpunkt
I	216—222°	9 g	—
II	224—225°	2 g	38—39,5°
Rückstand	—	7 g	35—36°

Die I. Fraktion wurde einer wiederholten Destillation unterworfen und ergab bei 11 mm Druck:

Ia) eine Fraktion vom Siedepkt. 210—214° u.d. Schmp. 29—30°
Ib) » » » » 215—220° » » » 40—43°
Ic) einen Rückstand — vom » 37—38°.

Die Produkte erstarren sämtlich beim Erkalten strahlig-krystallinisch. Versuche, die verschiedenen Fraktionen durch Umkrystallisieren zu reinigen und in krystallisierter Form zu erhalten, scheiterten an der Leichtlöslichkeit der Substanzen in sämtlichen üblichen Lösungsmitteln, wie Aether, Aethyl- und Methylalkohol, Petroläther, Ligroin, Eisessig, Essigester, Chloroform, Schwefelkohlenstoff Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Auch eine heisse Mischung von Methyl- oder Aethylalkohol mit soviel Wasser, dass die Ester in der Wärme gerade noch gelöst waren, hatte nicht den gewünschten Erfolg; dabei konnte jedoch beobachtet werden, dass einerseits aus einer solchen Mischung die Ester oft in Form von Oelen herausfallen, andererseits aus einer Mischung von 1 Teil Methylalkohol und 10 Teilen Wasser in schönen Nadeln krystallisiesen, die sehr leicht beim Nachwaschen mit Methylalkohol in Lösung gehen. Nur Ester I b konnte zerlegt werden. Aus der methylalkoholischen Lösung krystallisierte ein Körper vom Schmelzpunkt 51—53°; die Mutterlauge enthielt eine Substanz vom Schmelzpunkt 33—35°.

Durch die vielfachen Versuche waren die Mengen sehr zusammengeschrumpft, besonders der Ester I a, dessen Schmelzpunkt (29—30°) demjenigen des Palmitinsäuremethylesters (mit 28°) sehr nahe lag, war nur mehr in sehr geringer Menge vorhanden. Um daher weitere Verluste zu vermeiden, wurden die Krystallisationsversuche unterbrocheu und zunächst die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte durch Elementar-Analysen zu ermitteln gesucht. Zu diesem Zweck wurden die Ester I a und I c auf dem Wasserbad zur Verjagung des Lösungsmittels erwärmt und durch längeres Aufbewahren im Vakuumexsikkator getrocknet. Fraktion I a gab leider keine, eine Deutung zulassenden Resultate:

1. 0,1932 g Substanz gaben 0,5177 g CO_2 und 0,2091 g H_2O
2. 0,1276 g » » 0,3449 g » » 0,1411 g »

Gefunden:

1. 73,10% C und 12,02% H
2. 73,71% C » 12,28% H

Nach diesen Zahlen kann Palmitinsäuremethylester, mit welchem das Produkt, wie schon oben erwähnt wurde, im Schmelzpunkt annähernd übereinstimmt, nicht vorliegen, da genannter Ester theoretisch 75,55% C und 12,60% H verlangt. Eine weitere Untersuchung war leider nicht möglich, da das Produkt bei der Elementar-Analyse vollständig verbraucht worden war.

Bei der Verbrennung des Esters I c mit dem Schmelzpunkt 37—37,5° erhielt ich nachstehende Werte:

1. 0,1598 g Substanz gaben 0,4182 g CO_2 und 0,1697 g H_2O
2. 0,1507 g » » 0,3964 g » » 0,1649 g »
3. 0,1891 g » » 0,4980 g » » 0,2039 g »

Gefunden:

1. 71,37% C und 11,79% H
2. 71,74% C » 12,16% H
3. 71,82% C » 11,98% H.

Diese Resultate würden auf den Ester einer Oxysäure hinweisen. Der Ester der Oxypalmitinsäure verlangt z. B. 71,33% C und 11,88% H. Läge ein Ester aus der Reihe der normalen Säuren vor, so könnte dies nach dem Schmelzpunkt von 37—37,5 nur der Methylester der Stearinsäure sein, der einen Schmelzpunkt von 38° hat. Gegen diese Annahme sprechen jedoch die erhaltenen Analysenresultate, weil der Methylester der Stearinsäure 76,05% C und 12,67% H enthält.

Da sich auf Grund der Elementar-Analyse kein sicherer Schluss auf die Zusammensetzung der Ester ziehen liess, wurde versucht, die den Estern zugrunde liegenden Säuren als solche zu identifizieren. Zu diesem Zwecke wurde durch zweistündiges Kochen mit $\frac{n}{2}$ alkoholischem Kali zunächst Fraktion I c verseift. Nach dem Abdestillieren

des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen, gekocht und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die erkaltete, ausgeschiedene Säure wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Zu bemerken ist, dass vor dem Zersetzen der Seife mit Salzsäure der Alkohol unbedingt vollständig verjagt sein muss, da auch geringe Mengen desselben eine teilweise Veresterung hervorrufen.

Die unter den angegebenen Vorsichtsmassregeln gewonnene Säure besass nach häufigem Umkrystallisieren aus Petroläther schliesslich einen Schmelzpunkt von 63—64°. Die Substanz ist schwer löslich in Petroläther und Ligroin, leicht in Aether, Methylalkohol, Weingeist und Benzol.

Die durch Titrieren der Säure in alkoholischer Lösung mittels $\frac{n}{10}$ alhoholischem Kali und unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator bestimmte Neutralisationszahl gab folgende Resultate:

1. 0,4904 g Säure verbr. 18,75 ccm $\frac{n}{10}$ alkoh. KOH (Titer 0,982);
2. 0,4365 g „ „ 16,7 „ „ „ „ .

Gefunden:

1. 210,82;
2. 211,04.

Aus der bei diesem Versuch erhaltenen alkoholischen Lösung wurde die Fettsäure nach völligem Verjagen des Alkohols und Aufkochen mit Wasser durch Zersetzen der Seife mit Salzsäure wieder gewonnen. Die Elementar-Analyse dieses Produkts vom Schmelzpunkt 63—64° lieferte nachstehende Werte:

1. 0,1626 g Säure gaben 0,4183 g CO_2 und 0,1753 g H_2O;
2. 0,1191 „ „ „ 0,3057 „ „ „ 0,1292 „ „ .

Gefunden:

1. 70,16 % C und 11,97 % H;
2. 70,00 % C „ 12,05 % H.

Fraktion 1 b hatte, wie oben erwähnt wurde, durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in 2 Teile vom Schmelzpunkt 51—53, bezw. 33—35° zerlegt werden können. Die

erstere Fraktion war nur in sehr geringen Mengen erhalten worden und konnte daher nicht näher untersucht werden. Im Glauben, es sei freie Säure, versetzte ich das Produkt mit verdünntem wässrigem Kali, bemerkte aber keine Lösung. Ein Versuch, die Säure- oder Esternatur durch Titrieren mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge festzustellen, konnte aus Mangel an Substanz leider nicht ausgeführt werden.

Die Fraktion mit dem Schmelzpunkt 33—35 wurde ebenfalls verseift und die unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmassregeln gewonnene Säure im Soxhlet mit Petroläther extrahiert. Zuerst bildete sich eine gelbliche Lösung; beim weiteren Extrahieren wurde nur mehr sehr wenig gelöst. Der Rückstand konnte aus heissem Benzol umkrystallisiert werden und lieferte auf diese Weise ein schönes Produkt in moosartigen Aggregaten mit dem Schmelzpunkt 63—64°. Offenbar ist letztere Säure identisch mit der aus Fraktion Ic erhaltenen vom gleichen Schmelzpunkt und den gleichen Löslichkeitsverhältnissen (vergleiche Seite 35); denn auch die Elementar-Analysen der beiden Substanzen weisen darauf hin, wie folgende Zahlen ergeben:

1. 0,2552 g Substanz gaben 0,6605 g CO_2 und 0,2756 g H_2O;
2. 0,1480 „ „ „ 0,3834 „ „ „ 0,1598 „ „ .

Gefunden:

1. 70,58 % C und 12,00 % H;
2. 70,65 % C „ 11,99 % H.

In nachstehender Tabelle sind die gefundenen Daten zusammengestellt:

	Schmp.	% C	% H	Neutr.-Z.
Ester Ic:	37—37,5°	71,37	11,79	
		71,74	12,16	
		71,82	11,98	
Daraus erhaltene aus Petroläther umkrystallisierte Säure:	63—64°	70,16	11,97	210,82
		70,00	12,05	211,04
Dieselbe Säure aus Benzol:	63—64°	70,58	12,00	
		70,65	11,99	

Auf Grund der Elementar-Analysen kann man die Säure sowohl für eine Oxy- als auch für eine Dikarbonsäure ansprechen; die gefundenen Neutralisationszahlen schliessen aber eine Dikarbonsäure aus. Am meisten sprechen die erhaltenen Werte zu Gunsten einer Oxysäure von der Formel $C_{15}H_{30}(OH) \cdot COOH$; doch ist es vorderhand noch nicht möglich, dies mit Bestimmtheit zu behaupten. Die im gewöhnlichen Bienenwachs vorkommende Palmitinsäure, die sich in ihrem Schmelzpunkt von 62,5° der von mir isolierten Säure nähert, weicht, wie schon gelegentlich der Besprechung der Ester erwähnt wurde, zu bedeutend in ihrer Zusammensetzung ab, als dass sie vorliegen könnte.

Uebersicht über die theoretischen Werte der diskutierten Verbindungen.

	% C	% H	Neutr.-Z.
$C_{15}H_{30}(OH) \cdot CO_2CH_3$	71,33	11,88	
$C_{15}H_{30}(OH) \cdot CO_2H$	70,59	11,76	206,4
$C_{16}H_{32}(OH) \cdot CO_2CH_3$	72,00	12,00	
$C_{16}H_{32}(OH) \cdot CO_2H$	71,33	11,88	196,3
$C_{18}H_{36}<^{CO_2H}_{CO_2H}$	70,17	11,11	328,3
$C_{16}H_{32}O_2$ (Palmitins.)	75,00	12,50	219,3

Aus der oben erwähnten gelblichen Petrolätherlösung krystallisierte beim Erkalten zunächst etwas Säure vom Schmelzpunkt 62—64° in feinen weissen Nädelchen aus. Die Mutterlauge enthielt ein in Petroläther sehr leicht lösliches Produkt, das beim Verdunsten des Lösungsmittels an der Wand des Gefässes in Wärzchen vom Schmelzpunkt 53—54° auskrystallisierte. Diese Säure dürfte die gleiche sein wie die in der I. Hauptfraktion erhaltene vom Schmelzpunkt 55—56°. Die Bestimmung der Neutralisationszahl ergab zwar keine übereinstimmenden Werte:

1. 0,3480 g Säure verbr. 12,6 ccm $\frac{n}{10}$ alkoh. KOH (Titer 0,982)

2. 0,2760 „ „ „ 10,1 „ „ „ „ .

Gefunden:	I. Hauptfraktion:
1. 199,64;	1. 208,77;
2. 201,78.	2. 208,97.

Der Schmelzpunkt der aus der alkoholischen Seifenlösung regenerierten Säure stieg jedoch beim Aufbewahren im Vakuumexsikator auf 55°. Nebenbei soll bemerkt werden, dass diese Säure mit überhitztem Wasserdampf flüchtig ist. Sie löst sich sehr leicht in Aether, Petroläther und Ligroin, dagegen schwer in Alkohol.

Stellt man die Ergebnisse der Untersuchung dieser Säure zusammen, so ergibt sich, dass Elementar-Analyse, Neutralisationszahl, Schmelzpunkt, sowie die Löslichkeitsverhältnisse gegen Palmitinsäure sprechen. (Letztere ist nach Lewkowitsch[1]) schwer löslich in Petroläther und kaltem Alkohol.) Dagegen sprechen die gefundenen Daten für eine Säure $C_{17}H_{34}O_2$.

Ohne mich in dieser Hinsicht zu binden, sei mir gestattet, auf diesbezügliche Literaturangaben hinzuweisen, sowie in einer Uebersicht die entsprechenden Daten gegenüberzustellen.

Eine Säure $C_{17}H_{34}O_2$ mit dem Schmelzpunkt 59,8° hat zuerst Heintz[2]), dann Krafft[3]) synthetisch hergestellt. Die dieselbe Zusammensetzung besitzende Daturinsäure hat nach Lewkowitsch[4]) einen Schmelzpunkt von 54,5°, nach Nördlinger[5]) von 57°, nach Gérard[6]) von 55°; ihr Methylester schmilzt bei 30°.

---

[1]) l. c. I, 100.
[2]) Pogg. Ann. 102, 257. 1857.
[3]) Ber. 12, 1672, 1879.
[4]) l. c. I. 101.
[5]) Z. f: angew. Ch. 1892. 110.
[6]) Bull. [3]. 5. 96. und Compt. rend. 111. 305.

Uebersicht.

	Untersuchter Ester Ia	Palmitinsmethylester	Daturinsmethylester	Untersuchte Säure	Palmitinsäure	Heintzsche Säure	Daturinsäure
Schmp.	29—30°	28°	30°	55—56°	62,5	59,8	54,5—55°
% C	—	75,55	76,05	75,54 u. 75,44	75,00	75,55	75,55
% H	—	12,60	12,68	12,74 u. 12,48	12,50	12,60	12,60
Neutr.-Zahl	—	—	—	208,87	219,3	208 0	208,0
In Petroläth.	—	—	—	leicht lösl.	schwer lsl.	—	—
In Alkohol	—	—	—	„ „	„ „	—	—

Die bei der Destillation der Ester erhaltene II. Fraktion (vergleiche Seite 32), sowie der Rückstand wurden nicht weiter untersucht. Fraktion II mit dem Schmelzpunkt 38—39,5° könnte eventuell einer weiteren unbekannten Säure angehören. Die grosse Aehnlichkeit der bezüglichen Ester macht es jedoch wahrscheinlich, dass die Säuren der Fraktion II und des Rückstandes mit der untersuchten Säure der Esterfraktion I c identisch sind.

Das bei der Veresterung der II. Hauptfraktion erhaltene, in Methylalkohol unlösliche Produkt (vergl. S. 31) wurde mit Petroläther ausgezogen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisierten schöne weisse Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt des in einer Menge von nur 2 g erhaltenen Körpers bewegte sich zwischen 77 und 80°. Ich glaubte zuerst unveresterte Cerotinsäure vor mir zu haben; eine Bestimmung der Neutralisationszahl erwies jedoch meine Vermutung als irrig. Es wurden nur drei Tropfen $\frac{n}{10}$ alkoholisches Kali verbraucht. Jedenfalls musste also der Ester einer hochschmelzenden Säure vorliegen. Bei der Verbrennung ergaben sich folgende Zahlen:
0,1517 g Substanz gaben 0,4440 g CO_2 und 0,1835 g H_2O;

gefunden:

79,82 % C und 13,44 % H.

Berechnet für z. B. $C_{30}H_{61} \cdot CO_2CH_3$:

80,00 % C und 13,33 % H.

Der Ester ist schwer löslich in heissem Methylalkohol und Weingeist, leicht in warmem Petroläther. Durch zweistündiges Kochen mit alkoholischem Kali wurde derselbe verseift, um die entsprechende Säure zu gewinnen. Nach dem völligen Verjagen des Alkohols wurde die Seife mit Wasser aufgekocht und mit Salzsäure versetzt. Die abgeschiedene, in der siedenden Flüssigkeit gerade noch schmelzbare Säure wurde nach dem Erstarren abgehoben, aus salzsäurehaltigem Wasser öfter umgeschmolzen und getrocknet. Aus heissem Ligroin erhält man sie als feines, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 93—94°.

Die Säure ist selbst in der Wärme schwer löslich in Petroläther und Methylalkohol, in Aether, Alkohol und Ligroin ist sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Diese Säure ist identisch mit der Säure vom gleichen Schmelzpunkt, welche mit Methylalkohol zuletzt noch aus der nahezu erschöpften Wachssäuremischung extrahiert worden ist (vergl. S. 27).

Die Bestimmung der Neutralisationszahl hatte folgendes Resultat:

0,3944 g Substanz verbrauchten 8,15 ccm $\frac{n}{10}$ alkoh. KOH (0,982)

Gefunden:

113,94.

Berechnet für

Melissinsäure, $C_{31}H_{62}O_2$, 120,5;

Psyllostearylsäure[1]), $C_{33}H_{66}O_2$, 113,5.

Die Ergebnisse der Elementar-Analyse sind folgende:

1. 0,1334 g Substanz gaben 0,3899 g CO_2 und 0,1611 g H_2O;
2. 0,0777 g „ „ 0,2268 „ „ „ 0,0949 „ „ .

Gefunden:

1. 79,71 % C und 13,42 % H;
2. 79,61 % C „ 13,57 % H.

[1]) Lewkowitsch, l. c. I. 108; Zentralblatt, 1901, 1. 1201.

Berechnet für

Melissinsäure: 79,83 % C und 13,30 % H;

Psyllasäure: 80,16 % C „ 13,36 % H.

Die erhaltenen Resultate stimmen, wie ersichtlich ist, recht befriedigend zu Melissinsäure. Leider standen aber keine genügenden Mengen der Säure zur Verfügung, um zur näheren Identifizierung die Bestimmung der Kohlenstoffzahl oder die Herstellung von Salzen und Derivaten auszuführen. Dem Schmelzpunkt und der Neutralisationszahl nach könnte auch eine andere homologe Säure — vielleicht Psyllasäure — vorliegen.

III. Hauptfraktion.

Schmelzpunkt 58—63°.

Diese Fraktion bildete eine ziemlich reine Form derjenigen Säure, die wir als vermutliche Oxysäure angesprochen haben. Sie ist, wie letztere, in Petroläther sehr schwer löslich, der Schmelzpunkt erhöhte sich beim Umkrystallisieren aus Petroläther auf 62—64°. Diese vermutliche Oxysäure, sowie die Säure mit dem Schmelzpunkt 55—56° aus der I. Hauptfraktion bildeten die Hauptbestandteile des sauren Teils des Gheddawachses.

Fassen wir die erhaltenen Resultate kurz zusammen, so ergibt sich folgendes:

1. Das Gheddawachs enthält nur einen Alkohol, und zwar, abweichend vom gewöhnlichen Bienenwachs, nicht den Myricylalkohol, sondern Cerylalkohol von der Formel $C_{26}H_{54}O$;

2. es wurden drei Kohlenwasserstoffe mit den Schmelzpunkten 58, 63,5 und 70° gefunden; die genaue Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt;

3. die Säuren des Gheddawachses — in der Reihenfolge ihrer Mengen geordnet — sind: Eine Säure vom Schmelzpunkt 55—56° und der wahrscheinlichen Formel $C_{17}H_{34}O_2$; eine vermutliche Oxysäure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O_3$ und dem Schmelzpunkt 63—64°; weiter eine Säure vom Schmelzpunkt 93—94°, die sehr wahrscheinlich als Melissinsäure anzusprechen ist. In ganz minimaler Menge konnte Buttersäure nachgewiesen werden.